# Über
# Absorption und Resonanzstrahlung in angeregtem Xenon.

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde der
Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Johann Wolfgang Goethe-Universität
zu Frankfurt am Main

vorgelegt von
WALTER GEISS
aus
NEU-ISENBURG

1938

LUDWIG BAUM – FRANKFURT AM MAIN – REINECKSTRASSE 17/19

Referenten:

Prof. Dr. M. Czerny

Prof. Dr. E. Madelung

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Februar 1938

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

# EINLEITUNG

Die Auswahlregeln, die die Mannigfaltigkeit der Uebergänge zwischen den möglichen stationären Zuständen eines Atoms einschränken, erklären das Auftreten metastabiler Zustände, von denen aus das Atom den Grundzustand unter Emission einer Spektrallinie nicht erreichen kann, sondern seine Energie etwa durch Stoß mit einem Nachbaratom abgeben muß. Linien, die zu einem metastabilen Zustand gehören, zeigen daher den Effekt der (sekundären) Absorption bzw. Resonanzstrahlung, entsprechend den zu dem Grundzustand gehörigen „Resonanzlinien" (primäre Absorption).

Untersuchungen über Absorption in angeregtem Zustand (sekundäre Absorption) in Edelgasen sind zuerst von Paschen und von K. W. Meißner an He[1])*), Ne[2]) und A[3]) angestellt worden; die erwartete Resonanzstrahlung konnte ebenfalls beobachtet werden [4,5]). Kr und Xe wurden von Mc. Lennan und Ruedy untersucht [6]); sie fanden, im Vergleich zu den in Ne und A festgestellten, nur relativ wenige sekundäre Absorptionslinien, nämlich 7 in Kr und 2 in Xe. Daher schien eine genauere Untersuchung dieser Gase und insbesondere des Xe lohnend, weil es als letztes der Edelgasreihe die Sonderheiten im Bau der Edelgasspektren am ausgeprägtesten zeigt.

Die vorliegende Arbeit berichtet über Beobachtung und Messung der Absorption und Resonanzstrahlung in angeregtem Xe auf photographischen Wege und insbesondere mittels der Houtermans'schen Wechsellichtmethode [7, 8]).

## Bau des Xe I Spektrums [9,10])

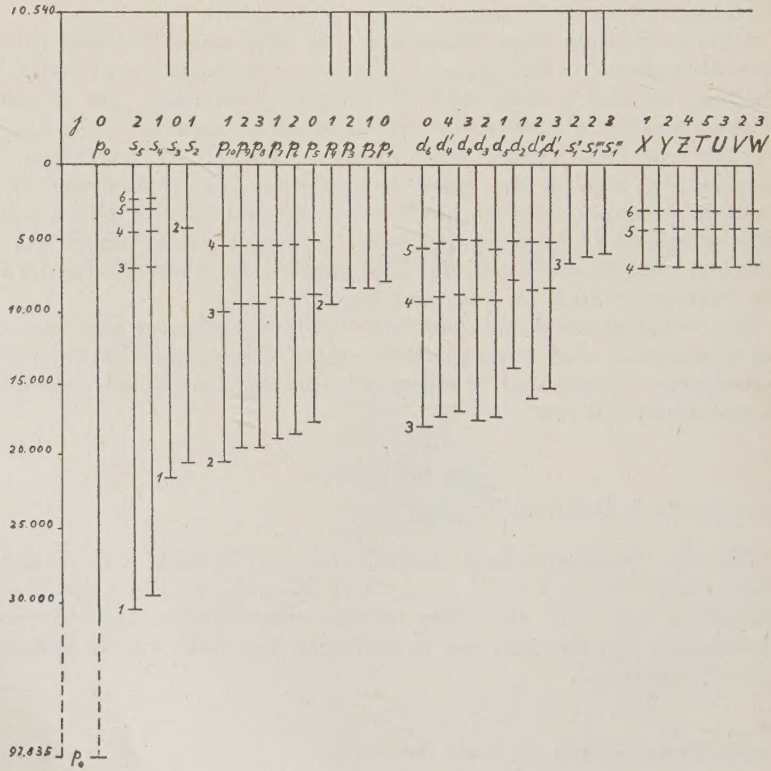
Das Xe I Spektrum baut sich auf den beiden möglichen Grundzuständen des Xe Ions $^2P\,{}^3/_2$, ${}^1/_2$ durch Hinzufügen des s, p, d oder f-Elektrons auf. Die auf diese Weise entstehenden Elektronenkonfigurationen mit der Zahl der zugehörigen Zustände sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

*) Literaturverzeichnis am Ende der Arbeit.

Tabelle 1

| Elektronenkonfiguration | Zahl der Zustände |
|---|---|
| $s^2\ p^6$ | 1 (Grundzustand) |
| $(s^2\ p^5)\ s$ | 4 |
| $(s^2\ p^5)\ p$ | 10 |
| $(s^2\ p^5)\ d$ | 12 |
| $(s^2\ p^5)\ f$ | 12 |

Die beiden Grundzustände des Xe Ions geben Anlaß zu zwei Ionisationsgrenzen im Xe I Spektrum, deren Abstand 10.540 cm $^{-1}$ beträgt. (Die Abstände bei Ne, A und Kr sind 780 cm $^{-1}$, 1.423 cm $^{-1}$ und 5.330 cm $^{-1}$). Von den 4 s-Termen $s_2 \ldots_5$ (es wird die Bezeichnung nach Paschen benutzt) [11]) gehen $s_2$ und $s_3$ nach der höheren Grenze (siehe Figur 1).



Die Differenz $1s_5$ – $1s_3$ entspricht etwa dem Abstand der beiden Grenzen. Von den 10 p-Termen gehen die Terme $p_{1\ldots4}$ und von den 12 d-Termen die Terme $s_1''$, $s_1''''$, $s_1'''$ und $s_1'$ nach der höheren Grenze; der letzte dieser Terme ist in Xe nicht beobachtet. Die mit X, Y, Z. T, U, V, W bezeichneten Terme gehören zum f-Elektron; von den noch fehlenden 5 f-Termen liegen die 4 zur oberen Grenze gehörigen zwischen den beiden Grenzen und sind somit der Beobachtung schwer zugänglich.[13]).

Von den Zuständen $1s_2$ und $1s_4$ (j = 1) gehen die beiden Resonanzlinien 1295,56 A E und 1469,61 A E nach dem Grundzustand $p_0$ ($^1S_0$) (j = 0). Die Uebergänge von $s_3$ (j = 0) und $s_5$ (j = 2) nach dem Grundzustand sind nicht möglich; die Zustände sind metastabil.

Die Hauptserien zerfallen in 4 Gruppen: die erste Gruppe, deren erste Glieder jeweils den Kombinationen $1s_{3/2}$ – $2p_{10\ldots5}$ entsprechen, liegt weit im Ultra-Rot, die langwelligste Linie $1s_2$ – $2p_{10}$ etwa bei 118 µ. Diese Liniengruppe ist nicht beobachtet.

Die zweite Gruppe $1s_{5/4}$ – $2p_{10\ldots5}$, sowie die dritte $1s_{3/2}$ – $2p_{4\ldots1}$ liegen im nahen Ultra-Rot. Die vierte Gruppe $1s_{5/4}$ – $2p_{4\ldots1}$ erscheint zwischen 4500 und 5000 A E, etwa im selben Spektralbereich wie die zweiten Glieder der zweiten Gruppe $1s_{5/4}$ – $3p_{10\ldots5}$. Die zweiten Glieder der Termgruppe $p_{4\ldots1}$ sind nicht beobachtet; sie fallen zwischen die beiden Ionisationsgrenzen.

## ABSORPTIONSMESSUNG.

### Meßmethoden.

Photographische Methode[2]).

Bei den bisherigen Versuchen über Absorption in angeregten Edelgasen wurde häufig die photographische Methode angewandt, bei der das Licht des Emissionsrohres das Absorptionsrohr in parallelem Strahlengang durchdringt und auf den Spektrographen gelangt. Es werden 2 Aufnahmen hergestellt, deren erste, bei alleiniger Anregung des Emissionsrohres, die Intensitätsverteilung im Spektrum ergibt, deren zweite unter Hinzuschalten des Absorptionsrohres, die durch Absorption veränderte Intensitätsverteilung zeigt. Voraussetzung ist, daß das Emissionsrohr in beiden Fällen unter gleichen Bedingungen angeregt wird, und daß die Belichtungszeit beider Aufnahmen gleich ist. Die Methode wird zuverlässiger, wenn vom Emissionsrohr zwei Strahlengänge ausgehen, von denen nur einer das Absorptionsrohr durchläuft; man bringt dann die beiden Bilder der Emissionslichtquelle ,etwa unter Verwendung eines Lummer-Brodhun-Photometerwürfels, übereinander auf den Spalt des Spektrographen und erhält mit einer einzigen Belichtung die beiden gewünschten Aufnahmen.[14])

Ein Mangel der photographischen Methode besteht darin, daß das Absorptionsrohr leicht eine so große Intensität auf den Spektrographen liefert, daß der Absorptionseffekt zu klein erscheint, oder nicht mehr nachweisbar ist; Korrektionen lassen sich wegen der Schwärzungskurve photographischer Platten (Schwellwert) schwer anbringen. Außerdem ist die Genauigkeit der photographischen Methode durch die Ungleichmäßigkeit des Plattenmaterials und des Entwicklungsvorganges begrenzt. Der Nachweis geringerer Absorptionswerte als 3% dürfte nur in besonders günstigen Fällen möglich sein.

Die Wechsellichtmethode.

Bei der Wechsellichtmethode entspricht die optische Anordnung der einfacheren der beiden beschriebenen photographischen Methoden (s. o.). Der vom Emissionsrohr ausgehende Lichtstrom wird mittels einer Lochscheibe zerhackt, durchdringt das Absorptionsrohr und wird in einem Monochromator zerlegt. Die ausgeblendeten Linien treffen auf eine Photozelle, die auf einen Wechselstromverstärker wirkt. Das Absorptionsrohr wird mit Gleichstrom angeregt und liefert am Ausgang des Verstärkers keinerlei zusätzlichen Effekt, da nur das intermittierende Licht des Emissionsrohres einen wechselnden, also verstärkbaren Photostrom erzeugt [7, 8]).

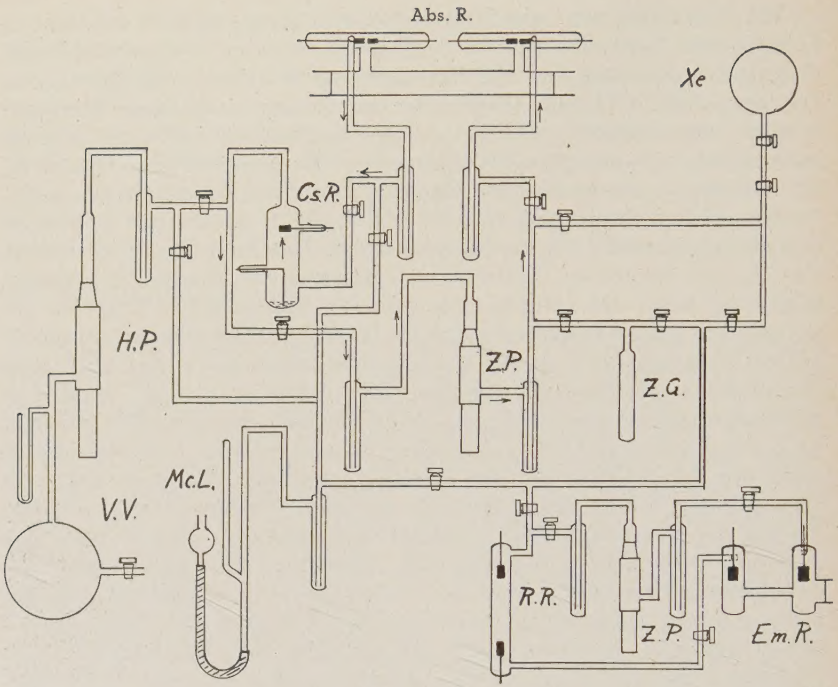
Die Genauigkeit der Methode ist durch das Verhältnis der Amplituden des von der Photozelle herrührenden Wechselstromes und der Störungen begrenzt. Da die Störungen einen ungefähr konstanten Wert haben, erhält man für große Photoströme, also starke Linien, eine größere Genauigkeit. Es gelang Absorptionswerte von $^1/_2$% einwandfrei nachzuweisen. Ein Nachteil der Methode äußert sich in der Art, daß schwache Linien, oder Linien, die wegen der Trennung von einer Nachbarlinie stark ausgeblendet sind, unter Umständen nur noch einen in die Größenordnung der Störungen fallenden Photostrom liefern und somit der Messung nicht zugänglich sind.

## Die experimentelle Anordnung.

Die Edelgasapparatur.

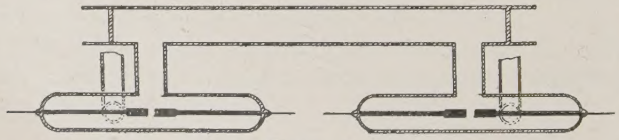
Wie sich bereits bei den Arbeiten von Paschen [1]) und K. W. Meißner [2]) ergeben hat, hängt der Effekt der Absorption bzw. Resonanzstrahlung stark von der Reinheit der Edelgase ab. Es hat sich gezeigt, daß insbesondere Spuren von Wasserstoff den Effekt ganz wesentlich herabsetzen [15]). Diesem Umstande mußte deshalb besonders Rechnung getragen werden.

Die Apparatur war wie folgt aufgebaut: (Figur 2) Eine zweistufige Quecksilber Diffussionspumpe in Stahlausführung von Leyboldt mit elektrischer Heizung war auf der einen Seite über ein größeres Vorvakuumgefäß (VV) mit Manometer mit einer einstufigen Röntgenpumpe von Pfeiffer verbunden. Die Hochvakuumseite der Hauptpumpe war an den zur Reinigung des Gases dienenden Hauptteil der Apparatur angeschlossen, der aus dem Absorptionsrohr (Abs. R.), einem Cs-Reinigungsrohr (Cs.R.) und einer elektrisch geheizten Zirkulationspumpe (ZP) aus Glas bestand. Die Anordnung gestattete, das Gas in dauernden Kreislauf zu versetzen. In diesen Zirkulationskreis mündeten die Leitung vom Edelgas Vorratsgefäß (Xe) und die Anlage zur Zurückgewinnung des Xe (ZG). An die Zurückgewinnungsanlage einerseits und an die Hauptpumpe andererseits war noch eine Apparatur angeschlossen, die aus einer dreistufigen, zur Zirkulation dienenden Glaspumpe (ZG) und einem Reinigungsrohr (RR) bestand, und die zur Füllung von beliebigen Röhren diente. Das Manometer nach Mc. Leod (Mc L) war so eingebaut, daß der Druck in den verschiedensten Teilen der Apparatur gemessen werden konnte. Da das Xe bei der Temperatur der flüssigen Luft bereits in festem Aggregatzustand ist, wurde die Kühlung der „Gasfallen" derart bewerkstelligt, daß hohe Dewargefäße etwa zu einem Drittel mit flüssiger Luft gefüllt und die Gasfallen in den über der flüssigen Luft befindlichen Raum gebracht wurden. Durch Verschieben der Dewargefäße und Abdecken der Oeffnung konnte die Temperatur in weiten Grenzen geregelt werden. Zur Kontrolle der Temperatur wurden geeichte Thermoelemente mit Zeigergalvanometer angewandt, die den mittleren Kältegrad an der Gasfalle anzeigten. Die Temperatur konnte so bequem auf etwa -100° C gehalten werden. Ursprünglich wurde zur Kühlung das bekannte Kohlensäure-Aether-Gemisch angewandt, aber die damit verbundenen Unzuträglichkeiten führten schließlich zu der eben beschriebenen Methode.




Figur 2

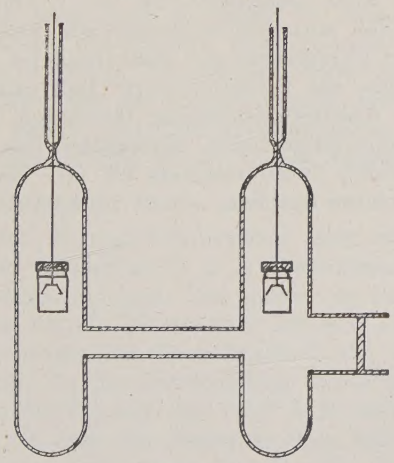
Das Absorptionsrohr (Figur 3) bestand aus Duranglas und war über zwei Ausfriergefäße mittels zweier Uebergangsstücke (Duran-normales Glas) an die Apparatur angeschlossen. Es hatte eine Länge von 340 mm, einen Durchmesser von 25 mm, und war auf beiden Seiten etwa 18 mm von den Enden entfernt, durch eingeschmolzene Planfenster aus Duranglas verschlossen. Ungefähr 50 mm von den Enden entfernt hatte das Absorptionsrohr zwei seitliche Ansätze, an die je ein 140 mm langes Entladungsrohr angeschmolzen war. Diese Rohre, die einen Durchmesser von 20 mm hatten, enthielten zwei sich im Abstand von etwa 10 mm gegenüberstehende Kalziumelektroden; es bestand also die Möglichkeit sowohl Entladungen in den beiden seitlichen Rohren zu brennen, als auch das Absorptionsrohr anzuregen. In die beiden Ansätze mündeten die Anschlüsse an die Apparatur.



Figur 3

Als Emissionslichtquelle für die photographische Methode dienten kleine Entladungsröhren in den üblichen Formen mit Aluminium-Hohlelektroden und möglichst homogenen Kapillaren. Die Füllung, die in den meisten Fällen ohne nachweisbare Verunreinigungen war, (zur Prüfung der Reinheit wurden Aufnahmen bis zu 2 Stunden Belichtungszeit bei verschiedenen Anregungsbedingungen gemacht) wurde an der hierfür vorgesehenen Apparatur vorgenommen.

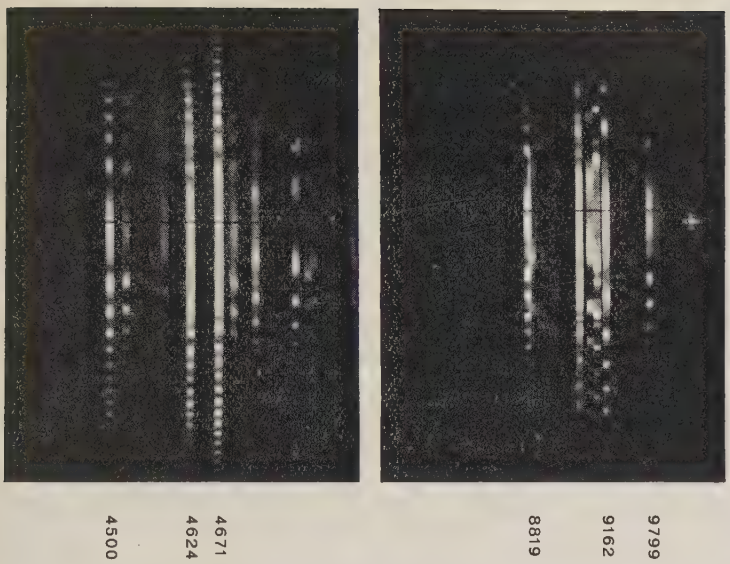
Für die Wechsellichtmethode wurde ein Emissionsrohr von großer Intensität benötigt. Es bestand aus 2 Duranrohren von 30 mm Durchmesser und 130 mm Länge, die durch ein Rohr von 70 mm Länge und 8 mm lichter Weite miteinander verbunden waren (Figur 4). Ein geeignet eingeschmolzenes Duranfenster gestattete die Entladung in dem engen Rohr „end on" zu beobachten. In den beiden weiten Rohren befanden sich die selbst aufheizenden Oxydelektroden. Diese waren wie folgt hergestellt: mehrere becherförmige Bleche aus Nickel waren so an den zur Durchschmelzung benutzten Wolframdraht geschweißt, daß eine ziemlich starkwandige Hohlelektrode entstand; das Innere dieser Hohlelektrode wurde mit einem Gemisch verschiedener Erdalkalioxyde bestrichen. Ein zylindrischer Schutzschirm aus Nickel, der mittels Glas isoliert an dem Einschmelzdraht befestigt war, verhinderte eine zu starke Erwärmung der Glaswand. Die Zuführungen zu den Elektroden waren außerhalb des Rohres in Glas gelegt, da das Rohr bei starker Beanspruchung, insbesondere während des Formierens der Elektroden in einem Wasserbad betrieben wurde.



Figur 4

Das Formieren und die Füllung des Rohres wurden an der schon erwähnten Apparatur vorgenommen. Nachdem das Rohr evakuiert war, ermöglichte ein geringer Edelgaszusatz eine Entladung, die allmählich bis zu 5 Amp gesteigert wurde. Die sofort auftretenden Verunreinigungen, insbesondere Wasserstoff, wurden immer soweit weggepumpt, daß eine Entladung mit größtmöglicher Erwärmung der Elektroden entstand. Nachdem auf diese Weise die größten Wasserstoffmengen entfernt waren, wurde wieder völlig evakuiert und nach der Füllung mit Edelgas das Reinigungsrohr in Tätigkeit gesetzt. Die Zirkulationspumpe brachte das Gas durch das Reinigungsrohr hindurch in Umlauf, so daß die zu formierenden Elektroden immer von reinem Xe umspült wurden. Nach mehreren Tagen, während denen das Rohr mit verschiedenen Drucken und möglichst großen Stromstärken betrieben wurde, blieb die Gasfüllung auch bei ausgeschaltetem Reinigungsrohr hinreichend rein, so daß das Rohr von der Apparatur abgezogen werden konnte. Die Brennspannung betrug noch etwa 30 Volt. An 380 Volt Wechselspannung zündete das Rohr fast immer von selbst. Bei der Verwendung für die Wechsellichtmethode wurde das Rohr an 120 Volt Gleichstrom gebrannt; die Inbetriebnahme erfolgte dann auf die Weise, daß bei Anlegen von 380 Volt Wechselstrom ein einpolig angehängter kleiner Funkeninduktor die Entladung sehr schnell in Gang setzte, worauf auf die kleinere Spannung umgeschaltet werden konnte. Späterhin zeigte sich, daß das Gas nur bei einer Stromstärke von etwas über 1 Amp rein blieb; dies war jedoch nicht wesentlich, da bei 1 Amp eine genügende Intensität vorhanden war und außerdem die Reinheit des Gases im Emissionsrohr von untergeordneter Bedeutung ist.

Die Konstruktion des Emissionsrohres ließ unter Umständen eine das Ergebnis der Absorptionsmessung fälschende Verbreiterung oder Umkehr der ausgesandten Linien befürchten. Die Untersuchung mittels eines Perot-Fabry Interferometers (38 mm Plattenabstand) zeigte jedoch, daß die Linien durchaus scharf sind. [16])




Figur 5

Die Zurückgewinnung des Edelgases geschah leicht auf Grund der Tatsache, daß Xe in festem Zustand bei der Temperatur der flüssigen Luft nur noch einen Dampfdruck von etwa 1/100 mm Hg hat. Ein in flüssige Luft getauchtes Glasgefäß in Verbindung mit der in der richtigen Richtung arbeitenden Zirkulationspumpe ermöglichten in kurzer Zeit die in Frage kommenden Teile der Apparatur leerzupumpen. Nach Schließen der entsprechenden Hähne und Entfernen der flüssigen Luft konnte das Edelgas unter einem gewissen Ueberdruck durch eine Gasschleuße wieder in die Apparatur gelangen.

Reinigung des Edelgases.

Das Xe ließ sich überraschenderweise nicht mit den für He, Ne und A brauchbaren Verfahren [17]) z. B. Verdampfen von Mg in der elektrischen Entladung reinigen. Das schwer zu beseitigende Fremdgas war nicht, wie üblich, Wasserstoff, sondern es war Kohlenstoff, der sich durch Auftreten der Swan-Bande [18]) bei 5.165 A E äußerte. (Kohlenstoffmolekül). Da die Bandenkante nur etwa 2 A E von der stärksten Linie des Mg-Tripletts bei 5.167 A E entfernt ist, wurde sie anfänglich irrtümlich dem bei Betreiben des Reinigungsrohres auftretenden Mg-Dampf zugeordnet, zumal die Bandenstruktur bei schwacher Anregung kaum zu erkennen war. Nach dem Fehlschlagen der Versuche mit Mg wurden noch folgende üblicherweise empfoh-

lene Methoden, die aber nicht zum Ziel führten, angewandt: Verdampfen elektrisch geheizter Wolframspiralen in einer Glaskugel, Verdampfen von Ca, Na und K mit Hilfe einer Wolframspirale; diese Methoden, die teils einzeln, teils in getrennten Röhren gleichzeitig versucht wurden, entfernten zwar alle den Wasserstoff ziemlich sicher, hatten aber keinen Einfluß auf die Swan-Bande. Auch die Anwendung einer Glimmentladung in Na, K und Cs-Dampf, die in einem besonders konstruierten Rohr unterhalten wurde, (teilweise unter Erhitzung von außen) führte zu keinem Erfolg. Schließlich gelang die Reinigung durch Verdampfen von Ca in der elektrischen Entladung, nachdem noch eine ganze Reihe von Metallen erfolglos angewandt worden war. Ca-Elektroden von zylindrischer Form, 18 mm lang, 6 mm Durchmesser wurden in der schon beschriebenen Anordnung in das Absorptionsrohr eingebaut. Zwischen je zwei, sich in geringem Abstand gegenüberstehenden Elektroden wurde, nach dem Befreien des Metalls von den eingeschlossenen Gasen eine kräftige, bogenartige Entladung mit etwa 1 Amp Stromstärke gebrannt, wobei das Ca heftig verdampfte. Nach längerer Zeit war dann die Swan-Bande fast völlig verschwunden, und wenn man dann noch einige Zeit eine schwächere Entladung durch das eigentliche Absorptionsrohr unterhielt, waren keinerlei Verunreinigungen mehr festzustellen. Während des Reinigungsvorganges zirkulierte das Gas dauend noch durch das schon erwähnte Cs-Rohr, da Cs auch die letzten Spuren von Wasserstoff zuverlässig entfernt.

Zur Anregung der Ca-Reinigungsrohre wurde ein Transformator 220/1000 Volt, der mehrere Amp lieferte, benutzt; für die anderen Versuchsrohre kam ein solcher von 120/12000 Volt zur Anwendung. Das Cs-Reinigungsrohr wurde mit einem kleinen 1000 Volt-Argongleichrichter betrieben.

Nach längerer Betriebsdauer zeigte sich, daß die Gasfüllung im Absorptionsrohr auch dann noch rein blieb, wenn das Cs-Rohr ausgeschaltet und die Zirkulation eingestellt war; das nun auch bei schwacher Anregung in geringer Menge verdampfende Ca genügte zur Erhaltung der Reinheit.

Nachweis der Absorption mit der photographischen Methode.

Anfänglich wurde versucht, mit der einfacheren der beiden photographischen Methoden die Absorption in angeregtem Xe zu finden. Es wurde ein Spektrograph von R. Fuess, Berlin-Steglitz, mit Rutherfurd-Prisma, einer Kollimatorlinse von etwa 33 cm Brennweite bei 6 cm Durchmesser und einem Kameraobjektiv f:10 verwandt. Bei der in Frage kommenden blaugrünen Liniengruppe ließ sich auf diese Weise

kein einwandfreier Beweis der Absorption erbringen; dies gelang auch nicht mit der beschriebenen zweiten photographischen Methode.

Bei der im nahen Ultra-Rot liegenden Liniengruppe konnte mittels der „Agfa-Platte 800" bei den Linien 8280, 8231, 8409 Absorption nachgewiesen werden. Die Reproduzierbarkeit der Werte war jedoch nicht zufriedenstellend.

Wie die späteren Messungen mit der Wechsellichtmethode ergeben haben, überschreiten die Absorptionswerte bei den blaugrünen Linien nur in zwei Fällen den Wert von 5% und auch das nur bei sehr niedrigen Drucken und vorzüglicher Gasreinheit. Es erklärt sich so das Mißlingen der photographischen Messung im sichtbaren Gebiet.

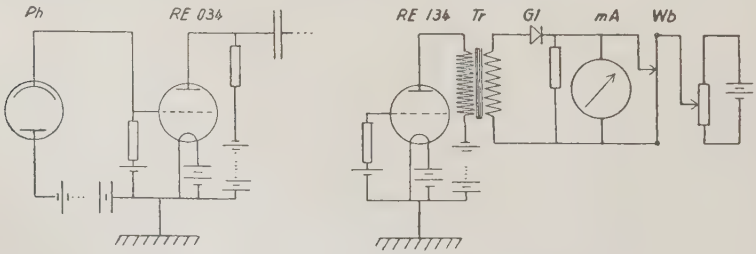
Messung der Absorption mittels der Wechsellichtmethode.

Die schon erwähnte Anordnung war folgendermaßen aufgebaut: nahe dem Emissionsrohr befand sich ein Achromat von 12 cm Brennweite, der annähernd paralleles Licht durch die Lochscheibe, eine Blende, das Absorptionsrohr und eine zweite Blende auf einen zweiten Achromaten von 15 cm Brennweite warf, der die Strahlen auf dem Spalt des Spektrographen vereinigte. Die Lochscheibe (5 kreisrunde Oeffnungen von 4 cm Durchmesser) wurde durch einen Motor mit Kurzschlußanker (etwas weniger als 1500 Umdrehungen/Min.) angetrieben. Die Unterbrechung des Lichtstrahles erfolgte etwa 124 Mal pro Sekunde. Der Motor lief mit außerordentlich gleichmäßiger Tourenzahl, was wegen der Frequenzabhängigkeit des Verstärkers unbedingt erforderlich war. Die ungewohnte Frequenz war insofern von Vorteil, als ein Einfluß des 50-Periodennetzes auf den Verstärker keinen zusätzlichen Effekt ergeben konnte, sondern sich als rasche Schwebung in einem bei den Messungen benutzten Telefon verriet. Dadurch war es möglich, jeden Einfluß des Netzes auf den Verstärker zu erkennen und zu beseitigen. Zwischen dem Absorptionsrohr und der dem Spektrographen zugewandten Linse, also im parallelen Strahlengang, war ein drehbares Tischchen angebracht, welches gestattete, verschiedene Absorptionsgitter, die als Absorptionsnormalen dienten, in den Strahlengang zu bringen. Als Monochromator wurde der Spektrograph von Fuess verwandt. An Stelle der Kassette war ein mittels Schraube verschiebbarer Spalt angebracht. Die Spaltbacken waren der Krümmung der Spektrallinien angepaßt. Dem Spalt gegenüber befand sich der Lichteintritt der in den Verstärkerkasten eingebauten Photozelle. Der ganze Verstärker konnte auf einem drehbaren und in der Höhe verstellbaren Tisch in jede Lage zum Spektrographen gebracht werden. Die benutzten Photozellen (im sichtbaren eine Rubidium, im Ultra-Rot eine Pressler „Phonopreßzelle") hatten Gasfüllung. Es mußte deshalb sorgfältig darauf geachtet werden, daß die Pro-

portionalität der Zelle gewahrt blieb, indem sie möglichst weit unterhalb der Zündspannung benutzt wurde. (Bei zu hoher Spannung zeigte sich nach dem durch die Belichtung sofort auftretenden Photostrom ein langsames Zunehmen des Photoeffektes bis zu einem Maximalwert und bei Verringerung der Lichtintensität ein auf die sofortige Reaktion folgendes langsames Abnehmen). (Hysteresisartige Erscheinung). Die wesentliche Empfindlichkeitssteigerung der Anordnung durch Arbeiten in der Nähe der Zündspannung war bei der Beobachtung schwacher Linien natürlich von Vorteil; wenn auch dann die zahlenmäßige Messung eines Absorptionseffektes weniger zuverlässig ist, läßt sich doch der Nachweis einwandfrei erbringen.

Der Verstärker.

Zur Verstärkung des Photostromes diente ein vierstufiger Widerstandsverstärker (Figur 6) ähnlich dem von Krebs [8]) zur Absorptionsmessung in Neon verwandten. Der Photostrom floß über einen Widerstand von 30 Megohm zur Erde ab; das nicht geerdete Ende des Widerstandes war mit dem gesondert ausgeführten Gitter der Eingangsröhre RE 034 verbunden. Der Sockel der Röhre wurde der besseren Isolation halber mit Picein ausgegossen. Die Anodenspannung der ersten Röhre sowie die Saugspannung der Photozelle wurden (getrennten) Anodenbatterien entnommen. Die erste Stufe, durch weitgehende Abschirmung von dem übrigen Verstärker getrennt, war in der üblichen Weise an die folgenden Stufen zweimal RE 084 und die Endstufe RE 134 angeschlossen. Die drei letzten Stufen erhielten die Anodenspannung gemeinsam von einem Gleichrichtergerät, das durch reichlich dimensionierte Drosseln und Kapazitäten völlig geglättete Gleichspannung lieferte. Im Anodenkreis der Endröhre lag ein Ausgangstransformator (Tr), der im Verhältnis 5:1 abwärts transformierte und auf diese Weise gut an das angeschlossene Meßinstrument angepaßt war. Ein Cu O-Gleichrichter (Gl) mit eingebauten Shunts (Maveco) gestattete wahlweise ein Mavometer oder Nullinstrumente „Gossen" $4\times10^{-6}$ und Siemens $1\times10^{-6}$ Amp/Skt anzuschließen.




Figur 6
Erste Stufe undAusgang des Verstärkers.

Auf diese Weise konnte die Empfindlichkeit der Meßanordnung bequem den auftretenden Effekten angeglichen werden. Bei der Messung wurden die Ausschläge des Instrumentes mittels Spannungsteiler und Walzenbrücke (Wb) durch Gleichstrom kompensiert.

Der Verstärker mit den Anodenbatterien und den Akkumulatoren für die Heizspannung sowie die Photozelle befanden sich in einem geerdeten Blechkasten. Die empfindlichen Leitungen, insbesondere zwischen Photozelle und Verstärker, waren abgeschirmt und die Anschlüsse an der ersten Verstärkerstufe und an der Photozelle, (die in ein besonderes Metallgehäuse eingebaut war) mit Bernstein isoliert, durchgeführt. Der ganze Verstärkerkasten war durch Unterlegen mit Gummi gegen Erschütterungen geschützt; ebenso stand der eigentliche Verstärker im Inneren des Kastens auf Gummifüßen.

Die zuerst auftretende Schwingneigung des Verstärkers konnte ohne besondere Anwendung von Dämpfungsgliedern durch Abschirmung beseitigt werden.

Der Verstärker mit der Photozelle zeigte eine Abhängigkeit von der Frequenz in der Art, daß bei konstanter Lichtintensität der Ausschlag am Ausgang des Verstärkers mit zunehmender Zahl der Unterbrechungen abnahm.

Die Kontrolle, ob die Anordnung nur auf Wechsellicht anspricht, ließ sich leicht mit einem gleichstromgespeisten Glühlämpchen, das vor den Lichteintritt der Photozelle gebracht wurde, durchführen. Natürlich wurde auch das Zusammenwirken von Wechsellicht und starkem Gleichlicht geprüft.

Anfänglich wurde die Messung durch eine hohe Tonfrequenz gestört, die von dem die Hausbatterie ladenden Quecksilberdampfgleichrichter herrührte. (Plasmaschwingung.) Auch das Emissionsrohr zeigte eine ähnliche Erscheinung. Diese Störeffekte waren leicht durch Verdrosseln der Gleichstromleitung und Parallellegen einer Kapazität von einigen Mikrofarad zu beseitigen. Eine unter Umständen bleibende Schwingung außerhalb der Hörgrenze konnte sich wegen der Frequenzcharakteristik der Verstärkeranlage nicht störend bemerkbar machen. Der Gleichstrom für das Absorptionsrohr wurde einem 1000 Volt Gleichrichtergerät, das mit Drosseln und Kapazitäten versehen war, entnommen. Bei stillstehender Lochscheibe ergaben also beide Rohre keinerlei Effekt am Ende des Verstärkers. Laufende Schichten, die sich bei geeigneten Bedingungen im Absorptionsrohr einstellten, hatten wegen der geringen Intensität und der ungünstigen Abbildung des Rohres keinen Einfluß auf die Messung. Zur Regelung der Stromstärke im Absorptionsrohr wurde, an Stelle vieler Rheostaten, eine ältere Senderöhre mit Wolframkathode benutzt, deren Emission

durch Verändern des Heizstromes variabel war. (Die Oxydkathoden moderner Röhren sind nicht brauchbar, da sie bei zu schwacher Heizung zerstört werden.)

Gang der Messung der Absorption.

Die Messung ging in der Weise vonstatten, daß der Ausschlag des Nullinstrumentes am Ausgang des Verstärkers kompensiert wurde, wenn das Emissionsrohr allein seine Intensität auf die Photozelle schickte. Bei Einschalten des Absorptionsrohres gab es im Falle der Absorption wieder einen Ausschlag, dessen Wert nach Abschalten des Rohres und Einfügen der Absorptionsgitter sofort in prozentische Absorptionswerte umgerechnet werden konnte. Es wurden jeweils mehrere Absorptionsgitter in den Strahlengang gebracht und so bei jeder Messung die Eichkurve der ganzen Anordnung aufgenommen. Etwaige Veränderungen an der Verstärkeranordnung oder am Emissionsrohr während einer Messung mußten sich also sofort an den Eichwerten äußern; langsame Aenderungen störten wegen der Kürze der einzelnen Messung nicht.

Beispiel einer Meßreihe; Absorption einer Linie bei verschiedenen Stromstärken. (Tabelle 2). In den mit 2%, 5% usw. überschriebenen Spalten stehen die Ausschläge in Skalenteilen des zur Messung benutzten Instruments bei Einschalten des 2%, 5% usw. Absorptionsgitters. In der Spalte „Abs" stehen die durch den Absorptionseffekt hervorgerufenen Ausschläge. Die Spalte „mA" gibt die Stromstärke im Absorptionsrohr, gemessen in mA an. In der letzten Spalte „Abs%" sind die durch Interpolation erhaltenen prozentischen Absorptionswerte enthalten.

Tabelle 2.

| 2% | 5% | 10,5% | 23% | 53,5% | Abs | mA | Abs% |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2 | 4,5 | 8 | | | 1,5 | 0,25 | 1,5 |
| 2 | 4,5 | 8 | | | 3,5 | 0,5 | 4 |
| | 4,5 | 8 | 15 | | 6 | 1 | 7,5 |
| | 4,5 | 8 | 15 | | 11 | 2 | 15 |
| | | 8 | 15 | 31 | 17 | 4 | 27 |
| | | 8 | 15 | 31 | 21 | 6 | 35 |

Ergebnis der Messungen.

Tabelle 3 zeigt die ersten Glieder der Hauptserien $1s_{2\cdots5} - 2p_{1\cdots10}$. In der ersten Zeile stehen jeweils die Intensitäten, in der zweiten die Wellenlängen der Linien und in der dritten die Absorptionswerte in %.

Die Absorptionswerte beziehen sich auf einen Druck von 1/10 mm Hg, eine Stromstärke von 6 mA und eine Schichtdicke von etwa 22 cm. Der Durchmesser der leuchtenden Schicht betrug ungefähr 2 cm und änderte sich mit dem Druck und der Stromstärke. Es war natürlich durch Blenden dafür gesorgt, daß das Licht des Emissionsrohres stets nur die leuchtende Schicht durchsetzte.

Tabelle 3.

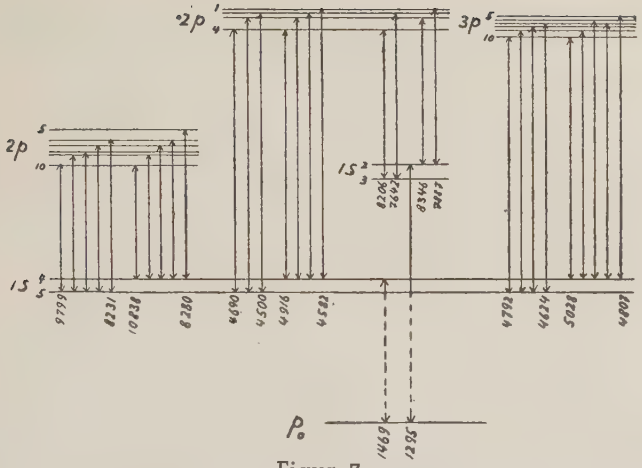
| | | $1s_2$ | $1s_3$ | $1s_4$ | $1s_5$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | j | 1 | 0 | 1 | 2 |
| $2p_1$ | 0 | 300<br>7887.395<br>1 % | | 300<br>4582.747<br>½ % | |
| $2p_2$ | 1 | 500<br>8266.591<br>– | 500<br>7642.025<br>3 % | 5<br>4807.21<br>– | 500<br>4500.977<br>3 % |
| $2p_3$ | 2 | 2000<br>8346.823<br>1,6 % | 600<br>4734.152<br>1 % | | 400<br>4524.680<br>2 % |
| $2p_4$ | 1 | 200<br>8930.83<br>– | 700<br>8206.34[1]<br>– | 500<br>4916.508<br>< 2% | 100<br>4690.971<br>< 2% |
| $2p_5$ | 0 | | | 7000<br>8280.116<br>20,5% | |
| $2p_6$ | 2 | | | 1000<br>8952.254<br>28 % | 10000<br>8231.534<br>82,5% |
| $2p_7$ | 1 | | | 500<br>9162.654<br>32,5% | 2000<br>8409.190<br>38 % |
| $2p_8$ | 3 | | | | 5000<br>8819.412<br>94 % |
| $2p_9$ | 2 | | | 3000<br>9923.192<br>35 % | 400<br>9045.446<br>72 % |
| $2p_{10}$ | 1 | | | 100<br>10838.37<br>10 %? | 2000<br>9799.699<br>81 % |

Die zweiten Glieder derselben Serien wurden, soweit möglich, ebenfalls untersucht. Es existieren nur die Kombinationen $1s_{2\cdots5} - 3p_{5\cdots10}$. (Tabelle 4).

Tabelle 4.

| | | $1s_2$ | $1s_3$ | $1s_4$ | $1s_5$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | j | 1 | 0 | 1 | 2 |
| $3p_5$ | 0 | 200<br>8576.01<br>– | | 500<br>4807.019<br>$< 1\%$ | |
| $3p_6$ | 2 | 100<br>8692.20<br>– | | 300<br>4843.394<br>$< 1\%$ | 100<br>4624.275<br>8 % |
| $3p_7$ | 1 | 250<br>8648.54<br>– | 500<br>7967.341<br>3 % | 400<br>4829.708<br>$< 1\%$ | 100<br>4611.889<br>– |
| $3p_8$ | 3 | | | | 2000<br>4671.226<br>15 % |
| $3p_9$ | 2 | | | 500<br>4923.152<br>$< 1\%$ | 300<br>4697.020<br>$< 1\%$ |
| $3p_{10}$ | 1 | 40<br>9306.64<br>– | 30<br>8522.55<br>– | 200<br>5028.279<br>$< 1\%$ | 150<br>4792.619<br>$< 2\%$ |

In dem Schema der s- und p-Terme des Xe (Figur 7) sind die untersuchten Linien dargestellt. Die am weitesten links gezeichnete Liniengruppe $1s_5 - 2p_{5\cdots10}$ zeigt die größten Absorptionseffekte, 35–95%; die nächste Gruppe nach $1s_4$ gehend, weist nur 15–25% Absorption auf. Bei den nächsten 4 Liniengruppen $1s_{5\cdots2} - 2p_{4\cdots1}$ lassen sich nur in einigen Fällen geringe Absorptionen nachweisen. (Größenordnung 2%). Bei den zweiten Gliedern der Serien $1s_{5/4} - mp_{10\cdots5}$ (im Schema ganz rechts) sind die Effekte sehr gering, lediglich die Linien 4624 und 4671 ($1s_5 - 3p_6$ und $1s_5 - 3p_8$) weisen 7% bzw. 13% Absorption auf. Die Linie 4671 gehört als zweites Glied zu der am stärksten absorbierenden Linie 8819, $1s_5 - 2p_8$. Vom Zustand $mp_8$ mit $j=3$ gibt es nur eine Möglichkeit des Ueberganges nach den s-Termen, nämlich nach $s_5$ mit $j=2$, die Linie 8819 entspricht also den Linien 6402 und 8115 bei Ne und A. Die zu den Zuständen $s_2$ und $s_3$ gehörigen Linien sind nicht genügend untersucht. Die geringen Absorptionswerte der Kombinationen $1s_{2/3} - 2p_{1\cdots4}$ sind in Analogie zu den geringen Effekten bei den Kombinationen $1s_{4/5} - 2p_{1\cdots4}$ nicht verwunderlich. Leider waren auch die zweiten Glieder $1s_{2/3} - 3p_{5\cdots10}$ mit der verwandten Anordnung nicht erreichbar. Ein Vergleich dieser Ergebnisse




Figur 7

mit denen des Ne läßt folgende Unterschiede erkennen: die Teilung der Termfolge $mp_{1\ldots10}$ in 2 Gruppen äußert sich bei Ne in den Absorptionswerten nicht; bei Xe tritt für $mp_{1\ldots4}$ eine wesentliche Verringerung ein. In der folgenden Tabelle 5 sind den Absorptionswerten einiger Xe-Linien die Werte der entsprechenden Ne-Linien gegenübergestellt [2]).

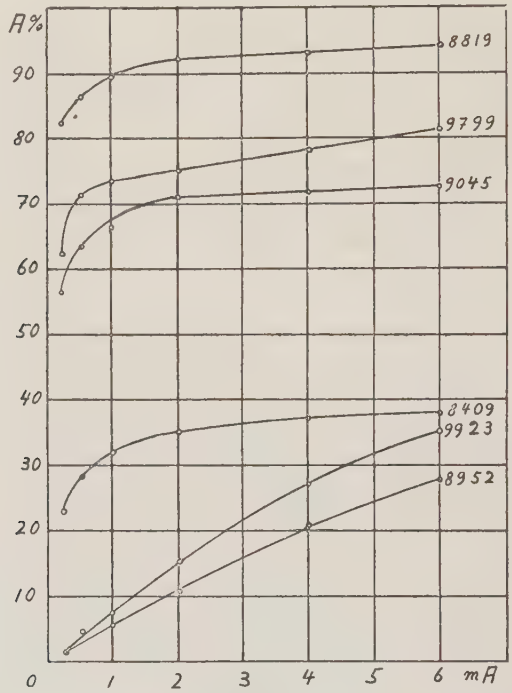
Tabelle 5.

| Kom. | Xe Wellenlänge | Abs. | Ne Wellenlänge | Abs. |
|---|---|---|---|---|
| $1s_5 - 2p_2$ | 4500 | 2% | 5881 | 43% |
| $2p_4$ | 4690 | 2% | 5944 | 56% |
| $2p_6$ | 8231 | 80% | 6143 | 62% |
| $2p_8$ | 8819 | 93% | 6334 | 56% |
| $2p_{10}$ | 9799 | 80% | 7032 | 56% |

Daß die Absorptionswerte der $s_4$-Linien bei Xe wesentlich höher liegen als bei Ne (Größenordnung 20% bei Xe, 5% bei Ne) ist auf die verschiedene Länge der bei den Arbeiten benutzten Absorptionsrohre zurückzuführen.

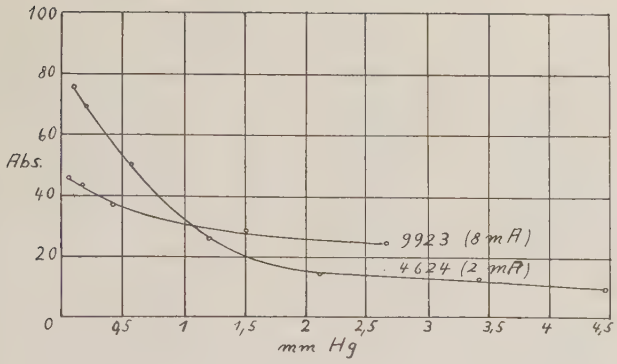
Untersucht man die Absorption in Abhängigkeit von der Stromstärke im Absorptionsrohr, so tritt ein deutlicher Unterschied zwischen den zu den Zuständen $s_4$ und $s_5$ gehörigen Linien auf. Während die $s_4$-Linien einen langsamen, fast geradlinigen Anstieg der Absorption mit der Stromstärke zeigen, erreichen die $s_5$-Linien nach steilem An-

stieg schon bei geringen Stromstärken annähernd eine Sättigung der Absorptionswerte. Diese Verhältnisse werden im untenstehenden Diagramm (Figur 8) wiedergegeben [19]).




Figur 8.

Bei einigen Linien wurde die Abhängigkeit der Absorption vom Druck untersucht. In Ne zeigt die Absorption bei einem Druck von 1,2 mm Hg ein Maximum [15]), ebenso ist bei A ein Maximum festzustellen. Bei Xe steigt die Absorption mit abnehmendem Druck stetig an, und es konnte bis zu einem Druck von 0,06 mm Hg kein Umbiegen der Kurven festgestellt werden. (Figur 9.)




Figur 9.

(Für die Linie 4624 ist der Ordinatenwert durch 10 zu dividieren.)

Außer den Hauptserienlinien zeigt noch eine Reihe anderer Linien ziemlich hohe Absorption. Die zahlenmäßigen Absorptionswerte sind teilweise nicht so sicher, wie bei den oben aufgeführten Linien, da es sich um ein Spektralgebiet handelt, das dem Empfindlichkeitsbereich der verwandten Ultra-Rot Photozelle schlecht angepaßt ist; die Absorptionseffekte sind jedoch durchaus reell, insbesondere auch bei den geringeren Werten. Einige Linien etwa gleicher Intensität konnten wegen der geringen Dispersion des Spektrographen im Rot nicht getrennt untersucht werden, so daß es sich nicht entscheiden läßt, welcher von den Linien der Absorptionseffekt zuzuordnen ist. In Tabelle 6 sind die Linien zusammengestellt.

Aus dieser Gruppe von Linien lassen sich einige Linien der ersten Nebenserie $2p_8 - md_4'$ absondern; es ist auffällig, daß die Absorption mit den höheren Gliedern des Terms $d_4'$ zunimmt. Diesem Term kommt eine ähnliche Sonderstellung zu wie dem Term $p_8$; er kann wegen $j=4$ von allen p-Termen nur mit dem Term $p_8$ $j-3$ kombinieren.

Analog liegt der Fall bei dem Term T $j=5$; er kombiniert von allen d-Termen nur mit $d_4'$. Die beiden erreichbaren Glieder dieser Serie zeigen ebenfalls Absorption. In Tabelle 7 sind die untersuchten Linien der beiden Nebenserien zusammengefaßt.

Tabelle 6.

| Wellenlänge | Intensität | Kombination | Absorption |
|---|---|---|---|
| 5931.241 | 80 | $2p_{10} - 6d_5$ | 30% |
| 5934.172 | 100 | $2p_8 - 7d_4'$ | |
| 6111.759 | 30 | $2p_7 - 7d_1''$ | 25% |
| 6111.951 | 40 | $2p_8 - 5s_5$ | |
| 6182.420 | 300 | $2p_9 - 6d_4$ | 20% |
| 6318.062 | 500 | $2p_8 - 6d_4'$ | 10% |
| 6666.965 | 60 | $2p_8 - 4s_5$ | 15% |
| 6668.920 | 150 | $2p_{10} - 5d_6$ | |
| 6728.008 | 200 | $2p_{10} - 5d_5$<br>$3d_3 - 6p_9$ | 6% |
| 6827.315 | 200 | $1s_3 - 4X$ | 3% |
| 6976.182 | 100 | $2p_8 - 5d_1'$ | 6% |
| 7119.598 | 500 | $2p_8 - 5d_4'$ | 5% |
| 7584.680 | 200 | $3d_4' - 5T$ | 5% |
| 8057.258 | 200 | $3d_4 - 5Z$ | 5% |
| 8061.340 | 150 | $2p_8 - 3s_5$ | |
| 9374.76 | 100 | $3d_4' - 4T$ | 5% |
| 9513.379 | 200 | $2p_8 - 4d_4'$ | 2% |

Tabelle 7.

| Wellenlänge | Intensität | Kombination | Absorption |
|---|---|---|---|
| 5934.172 | 100 | $2p_8 - 7d_4'$ | 30% |
| 6318.062 | 500 | $6d_4'$ | 10% |
| 7119.598 | 500 | $5d_4'$ | 5% |
| 9513.379 | 200 | $4d_4'$ | 2% |
| 9374.76 | 100 | $3d_4' - 4T$ | 5% |
| 7584.680 | 200 | $5T$ | 5% |

Wenn dem Zustand $p_8$, wie aus der Absorption einiger Linien der ersten Nebenserie hervorgeht, eine besondere Anreicherung zukommt, so könnte man unter Umständen erwarten, daß auch die Linien der zweiten Nebenserie $2p_8 - ms_5$ einen Absorptionseffekt zeigen. Leider läßt sich hierüber keine eindeutige Aussage machen, da die wenigen erreichbaren Linien dieser Serie nur gemeinsam mit einer benachbarten Linie gemessen werden konnten.

## Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Die Hauptserienlinien $1s_{4,5} - 2p_{5\ldots10}$ entsprechen in ihrem Verhalten den zugehörigen Linien in Ne und A: starke Absorption der $s_5$-Linien, schwächere der $s_4$-Linien.
2. Die Abhängigkeit der Absorption von der Stromstärke läßt die langsamere Anreicherung des Zustandes $s_4$ gegenüber dem Zustand $s_5$ deutlich erkennen. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der Anschauung, daß $s_4$ durch Stöße zweiter Art von $s_5$ aufgefüllt wird [20]).
3. Die Abhängigkeit der Absorption vom Druck zeigt, daß sich, wie erwartet, das Absorptionsmaximum mit schwererem Atom nach geringeren Drucken verschiebt.
4. Die zweiten Glieder der Hauptserien absorbieren überraschend wenig, ebenso die ersten Glieder, ausgehend von den verschobenen Termen. Diese Ergebnisse stehen in Widerspruch zu den Resultaten in Ne[2]) und A[21]). Eine vorläufige Messung in Kr ergab, daß offensichtlich die Absorption dieser beiden Liniengruppen mit zunehmendem Abstand der beiden Ionisationsgrenzen abnimmt, und daß Kr den Uebergang von den normalen Verhältnissen in Ne und A zu dem extremen Verhalten in Xe darstellt.
5. Die Absorption der Serie $2p_8 - md_4'$ ergibt, daß sich der instabile Zustand $2p_8$ anreichert; das gleiche gilt für den Zustand $3d_4'$ (Absorption der Linien $3d_4' - 4{,}5$ T). Auch die Zustände $2p_9$ und $2p_{10}$ reichern sich an. Man könnte auch hier Stöße zweiter Art mit dem metastabilen Zustand $s_3$ zur Begründung der Anreicherung wenigstens der genannten p-Zustände heranziehen, doch ist der Abstand $1s_3 - 2p_8$ schon so groß (gegenüber $1s_5 - 1s_4$), daß eine nennenswerte Beeinflussung kaum mehr stattfinden kann. Ganz unwahrscheinlich ist die Anreicherung des Zustandes $3d_4$ von $1s_3$ aus

   Vielleicht läßt sich aber die Anreicherung der Zustände $2p_8$ und $3d_4'$ in der Weise deuten, daß durch Absorption von $s_5$ aus $2p_8$ angefüllt wird, und von $2p_8$ aus $3d_4'$. Ebenso würden die Zustände $2p_9$ und $2p_{10}$ vom tieferen Zustand $s_5$ aus angereichert werden. Damit steht im Einklang, daß der Zustand $2p_8$, vom metastabilen Niveau aufgefüllt, eine größere Anreicherung erfährt als $3d_1'$, der von $2p_8$ angereichert wird. Man könnte geneigt sein, die Anreicherung des Zustandes $1s_4$ ebenfalls durch Absorption, und zwar vom Grundzustand aus zu deuten. Diese Möglichkeit besteht jedoch nicht, da die Resonanzlinie 1469 AE wegen der Undurchlässigkeit des Glases in diesem Spektralbereich gar nicht eingestrahlt wurde.

Eine Anreicherung von Zuständen durch Absorption ist insbesondere dann zu erwarten, wenn zwischen den in Frage kommenden Niveaus große Uebergangswahrscheinlichkeiten bestehen; es ist somit erklärlich, daß gerade in den Fällen, in denen eine Linie nach der j-Auswahlregel einen einzigen Uebergang darstellt, angereicherte Zustände gefunden wurden.

Unter der Annahme, daß sowohl Stöße zweiter Art als auch Absorption zur Anreicherung eines Zustandes beitragen können, lassen sich also die Absorptionen der zu den an sich instabilen Termen gehörigen Linien deuten.

6. Die Zunahme der Absorption mit den höheren Gliedern der Serie $2p_8 - md_1'$ ist wohl eindeutig, selbst wenn man dem letzten gemessenen Glied $2p_8 - 7d_1'$ (30%), wegen der nicht einwandfreien Trennung von einer Nachbarlinie weniger Vertrauen schenkt. Dieses Verhalten zu erklären stößt auf erhebliche Schwierigkeiten; einerseits führt die Annäherung der Zustände an die (erste) Ionisationsgrenze bei den Hauptserien (zweite Glieder bzw. verschobene Terme) zu meist unmessbar kleinen Absorptionswerten, andererseits nimmt bei der obengenannten Serie die Absorption mit höheren Gliedern zu. Ob bei diesen Verhältnissen Autoionisation eine Rolle spielt, oder ob bei den höheren Termen starke Intensitätsunterschiede im Absorptions- und Emissionsrohr vorliegen, könnte vielleicht eine genauere Durchmusterung des gesamten Spektrums, insbesondere der höheren Niveaus ergeben; vielleicht trägt auch die im Gang befindliche Untersuchung des Kr zur Deutung dieser Dinge bei.

---

## Untersuchung der Resonanzstrahlung in angeregtem Xenon.

### Einleitung.

Die Untersuchung der Resonanzstrahlung in angeregtem A[5,21]) ergab, daß Linien, die starke Absorption zeigen, nicht in jedem Fall auch einen entsprechend großen Resonanzeffekt aufweisen. Diese Tatsache gab Veranlassung, das Xe ebenfalls in dieser Richtung zu untersuchen. Außerdem bestand die Aussicht, durch Untersuchung der Resonanzstrahlung die teilweise unerwarteten Ergebnisse der Absorptionsmessung zu deuten. Leider war die Empfindlichkeit der benutzten Anordnung nicht groß genug, um bei allen in Absorption untersuchten Linien auch den Resonanzeffekt zu messen. Nur bei den Hauptserienlinien gelang die Beobachtung der Resonanzstrahlung.

### Meßmethoden.

#### Photographische Methode.

Den Absorptionsvorgang kann man in der Weise erklären, daß die durch Anregen des Gases im Absorptionsrohr gebildeten „Resonatoren" dem vom Emissionsrohr kommenden Lichtstrom Energie entziehen und in alle Richtungen „streuen". Um diesen Betrag der gestreuten Energie ist das Licht des Emissionsrohres nach Durchdringen des Absorptionsrohres vermindert. Während bei der Absorptionsmessung Emissionsrohr, Absorptionsrohr und Spektrograph auf einer Achse stehen, muß bei der Untersuchung der Resonanzstrahlung das Emissionsrohr seitlich in das Absorptionsrohr einstrahlen, so daß man den Betrag der gestreuten Strahlung, der in Richtung auf den Spektrographen fällt, beobachten kann. Da sich weder das gesamte eingestrahlte, noch das gesamte gestreute Licht messen läßt, erhält man für verschiedene „Resonatoren" nur relative Werte der Resonanzstrahlung.

Bei der bekannten Anordnung zur Messung der Resonanzstrahlung[5]) ist das Absorptionsrohr (dessen Resonanzstrahlung untersucht werden soll) in vielen Windungen vom Emissionsrohr umgeben. Das Licht des Absorptionsrohres fällt auf den Spektrographen, und es ist dafür Sorge zu tragen, daß keine Strahlung vom Emissionsrohr direkt auf

den Spalt gelangt. Zur Messung des Effektes werden drei Aufnahmen hergestellt: 1. Absorptionsrohr allein, 2. Absorptionsrohr und Emissionsrohr zusammen und 3. Emissionsrohr allein. Man erhält aus Aufnahme 1 die normalen Intensitäten der Linien, aus 2 die Intensitäten vermehrt um den Resonanzeffekt und Aufnahme 3 dient zur Kontrolle, ob nicht direktes Licht vom Emissionsrohr einen Effekt vortäuscht.

Ein Nachteil der Methode besteht darin, daß es sich bei der großen Intensität des Emissionsrohres kaum vermeiden läßt, daß diffuse Reflexion an den Wänden und der dem Spektrographen abgewandten Seite des Absorptionsrohres Strahlung auf den Spalt bringt. Das Ergebnis der Kontrollaufnahme ist nicht unbedingt zuverlässig, da eine geringe Intensität wegen des Schwellwertes der Photoplatte u. U. keine Schwärzung hervorruft, sich wohl aber äußert, wenn durch das Licht des Absorptionsrohres eine steile Stelle der Charakteristik der Photoplatte erreicht wird.

Zur zahlenmäßigen Ermittlung des Resonanzeffektes einer Linie bildet man die Differenz der aus Aufnahme 1 und 2 gewonnenen Intensitäten, dann ist das Verhältnis dieser Differenz zur Intensität aus Aufnahme 1 der relative Resonanzwert. Bezeichnet man die Intensität einer Linie im Absorptionsrohr mit $I_A$, so ist die aus Aufnahme 2 gewonnene Intensität $I_A + R \cdot I_E$, wenn R den Resonanzeffekt (das „Streuvermögen") der Linie im Absorptionsrohr und $I_E$ die Intensität derselben Linie im Emissionsrohr ist. Der Resonanzwert ist dann

$$\frac{I_A + R \cdot I_E - I_A}{I_A} = \frac{R \cdot I_E}{I_A}$$

Es ergibt sich, daß man nur dann richtige relative Resonanzwerte erhält, wenn das Verhältnis $\frac{I_E}{I_A}$ eine Konstante ist, d. h. wenn das Intensitätsverhältnis zweier Linien im Emissionsrohr gleich ist dem derselben Linien im Absorptionsrohr. Die Anregungsbedingungen in beiden Rohren sind aber so verschieden, daß mit der Konstanz dieses Verhältnisses nicht zu rechnen ist.

Wechsellichtmethode.

Dieser Mangel der geschilderten photographischen Methode läßt sich mit der Wechsellichtmethode beseitigen. Man sorgt dafür, daß vom Emissionsrohr, das mit Wechselstrom angeregt wird, eine beträchtliche Intensität direkt auf den Spalt des Monochromators und damit auf die Photozelle gelangt, es ergibt sich am Ausgang des Verstärkers ein Ausschlag $I_E$. Das Absorptionsrohr wird mit Gleichstrom angeregt, daher liefert die auf die Photozelle kommende Inten-

sität $I_A$ keinen Effekt. Betreibt man beide Rohre gleichzeitig, so gelangt infolge der Resonanz der Betrag $R \cdot I_E$ auf die Photozelle und addiert sich zu dem Ausschlag, der vom Emissionsrohr direkt herrührt. Der relative Resonanzeffekt ist demnach

$$\frac{I_E + R \cdot I_E - I_E}{I_E} = R$$

wobei man $I_E$ durch Betreiben des Emissionsrohres und $I_E + R \cdot I_E$ durch Anregen beider Rohre erhält. Selbstverständlich gehen noch, wie auch bei der photographischen Methode, geometrische Faktoren ein, die aber während sämtlicher Messungen konstant gehalten werden können.

## Die experimentelle Anordnung.

Das bei den Messungen verwandte Emissionsrohr bestand aus einem schlangenförmig gewundenen Duranglasrohr von 250 cm Gesamtlänge und etwa 3 mm lichter Weite; die Elektroden befanden sich in erweiterten Ansätzen und bestanden aus Mg-Draht, der zu Spiralen aufgewickelt war. (Ein Rohr von 320 cm Gesamtlänge und etwas geringerem Durchmesser war wegen der zu hohen Brennspannung und der damit verbundenen Störungen am Verstärker nicht brauchbar.) Als Absorptionsrohr wurde das zu den Absorptionsmessungen verwandte benutzt. Da das Emissionsrohr sich zu weit außerhalb der optischen Achse der Anordnung befand, konnte kein direktes Licht auf den Spektrographen gelangen; es wurde deshalb zwischen den Spalt und die davor befindliche Linse eine kleine ebene Glasplatte in entsprechender Neigung gebracht, die einen Teil der Intensität des Emissionsrohres noch auf die Kollimatorlinse des Spektrographen brachte.

Da das Emissionsrohr nicht mit der Frequenz des Wechselstromnetzes angeregt werden sollte, (s. Seite 11) andererseits aber eine möglichst konstante Wechselzahl notwendig war, wurde zur Anregung ein Umformeraggregat Gleichstrom-Wechselstrom bis 360 Perioden benutzt, das mit einer solchen Tourenzahl lief, daß es wie bei der Absorptionsmessung etwa 124 Unterbrechungen des Leuchtens im Emissionsrohr pro Sekunde lieferte. Die Tourenzahl konnte dann stroboskopisch mit der bei den früheren Versuchen benutzten rotierenden Lochscheibe kontrolliert werden. Die Maschinenspannung von 100 Volt wurde mittels eines Induktors mit großem Uebersetzungsverhältnis so hoch transformiert, daß die Zündspannung des Emissionsrohres in jeder Halbperiode erreicht wurde, da andernfalls ein häufiges kurzes Aussetzen des Rohres die Messung erheblich störte.

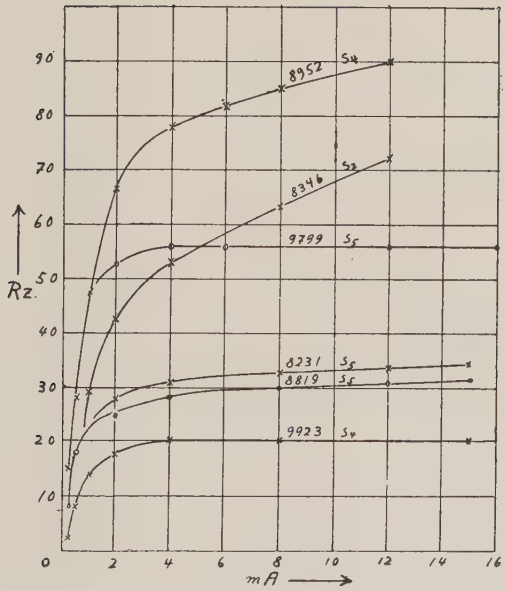
## Gang der Messung.

Die Messung des Resonanzeffektes ging in der Weise vor sich, daß nach Einstellen der zu untersuchenden Linie der vom Emissionsrohr allein herrührende Zeigerausschlag am Ausgang des Verstärkers kompensiert wurde. Der nach Anregen des Absorptionsrohres durch Resonanz hervorgerufene neue Ausschlag ließ sich durch Einschalten eines Absorptionsgitters in den Strahlengang wieder teilweise kompensieren. Die Verwendung mehrerer Absorptionsgitter lieferte die Charakteristik der Verstärkeranordnung für jede einzelne Messung und der prozentuale Resonanzeffekt konnte durch Interpolation ermittelt werden.

## Ergebnisse der Messung.

Die Genauigkeit der Resonanzmessung ist geringer als die der Absorptionsmessung; dies ist einerseits auf die, durch die Maschine und die hohe Spannung am Emissionsrohr hervorgerufenen Störungen zurückzuführen, andererseits ist die absolute Größe des Effektes von der begrenzten Intensität des Emissionsrohres abhängig. Es gelang deshalb nicht, alle in Absorption gemessenen Linien auf Resonanzstrahlung zu untersuchen. Nur die Resonanzeffekte der Hauptserienlinien konnten festgestellt werden. In Tabelle 8 sind die Ergebnisse der Resonanzmessung zusammengestellt. Es sind jeweils Intensität, Wellenlänge, Absorptions- und Resonanzeffekt untereinandergeschrieben. Bei den Linien, die nur geringe Absorption zeigen, konnte auch in den meisten Fällen keine Resonanz nachgewiesen werden; nur die Linie 8346 $1s_2 - 2p_3$ zeigt bei 1,6% Absorption einen Resonanzeffekt 58.

Die Abhängigkeit der Resonanzstrahlung von der Stromstärke im Absorptionsrohr läßt zwei verschiedene Kurvenformen erkennen, deren eine einen ähnlichen sättigungsartigen Verlauf aufweist wie die zu den $s_5$-Zuständen gehörigen Kurven bei der Absorption, deren andere einen zuerst steilen und dann schwächeren Anstieg zeigt. Die Kurven lassen jedoch die $s_4$ und $s_5$-Zustände nicht unterscheiden. (Figur 10.)


90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
Rz.
2
4
6
8
10
12
14
16
mA
8952 S4
8346 S3
9799 S5
8231 S5
8819 S5
9923 S4

Figur 10.

Tabelle 8.

| | | $ls_2$ | $ls_3$ | $ls_4$ | $ls_5$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | j | 1 | 0 | 1 | 2 |
| $2p_1$ | 0 | 300 | | 300 | |
| | | 7887.395 | | 4582.747 | |
| | | 1 % | | ½ % | |
| | | – | | – | |
| $2p_2$ | 1 | 500 | 500 | 5 | 500 |
| | | 8266.591 | 7642.025 | 4708.21 | 4500.977 |
| | | – | 3 % | – | 3 % |
| | | – | – | – | – |
| $2p_3$ | 2 | 2000 | 600 | | 400 |
| | | 8346.823 | 4734.152 | | 4524.680 |
| | | 1,6% | 1 % | | 2 % |
| | | 58 | – | | – |
| $2p_4$ | 1 | 200 | 700 | 500 | 100 |
| | | 8930.83 | 8206.341 | 4916.508 | 4690.971 |
| | | – | – | < 2% | < 2% |
| | | – | – | – | – |
| $2p_5$ | 0 | | | 7000 | |
| | | | | 8230.116 | |
| | | | | 20,5% | |
| | | | | 9 | |
| $2p_6$ | 2 | | | 1000 | 10000 |
| | | | | 8952.245 | 8231.634 |
| | | | | 28 % | 82,5% |
| | | | | 82 | 32 |
| $2p_7$ | 1 | | | 500 | 2000 |
| | | | | 9162.654 | 8409.190 |
| | | | | 32,5% | 38 % |
| | | | | 10 | 50 |
| $2p_8$ | 3 | | | | 5000 |
| | | | | | 8819.412 |
| | | | | | 94 % |
| | | | | | 29 |
| $2p_9$ | 2 | | | 3000 | 400 |
| | | | | 9923.192 | 9045.446 |
| | | | | 35 % | 72 % |
| | | | | 20 | 19 |
| $2p_{10}$ | 1 | | | 100 | 2000 |
| | | | | 10838.37 | 9799.699 |
| | | | | 10 %? | 81 % |
| | | | | – | 56 |

Zusammenfassung der Ergebnisse der Resonanzmessung.

Die Hauptserienlinien $1s_{5/4} - 2p_{10\cdots6}$ zeigen teilweise beträchtliche Resonanzeffekte, ein zahlenmäßiger Zusammenhang mit den zugehörigen Absorptionseffekten ist jedoch, ebenso wie bei den Messungen in A [5]), nicht zu erkennen. Der Vergleich der Resonanzeffekte in beiden Edelgasen läßt keine Analogie finden.

Die Abhängigkeit des Resonanzeffektes von der Stromstärke im Absorptionsrohr ergibt zwar zwei deutlich verschiedene Kurvenformen, jedoch sind diese nicht, wie bei der Absorption, charakteristisch für die Zustände $1s_4$ und $1s_5$.

Die Liniengruppen $1s_{4/5} - 2p_{5\cdots1}$ konnten zum Teil untersucht werden, es zeigte, wie zu erwarten, keine der Linien einen beachtlichen Resonanzeffekt im Gegensatz zu A, wo die Resonanzwerte dieser Gruppen etwa denen der Gruppen $1s_{5/4} - 2p_{10\cdots6}$ entsprechen.

Von den wenigen kontrollierbaren Linien, die zu den Zuständen $1s_2$ und $1s_3$ gehören, weist überraschenderweise die Linie $1s_2 - 2p_3$ bei geringer Absorption einen sehr großen Resonanzeffekt auf. Ein ähnlich extremer Fall tritt in A nicht auf.

Da es nicht gelang, die zu den p- und d-Termen gehörigen Absorptionslinien auch in Resonanz zu beobachten, lieferte die Resonanzmessung nicht die erwartete Ergänzung zur Absorptionsuntersuchung, die Uebersicht über die Verhältnisse wurde sogar durch die letzten Resultate noch erschwert. Vielleicht gelingt es durch Vergrößerung des Beobachtungsmaterials und insbesondere durch Resonanzuntersuchung in dünnen Schichten bei monochromatischer Einstrahlung, die erwünschte Klarheit zu schaffen.

## ZUSAMMENFASSUNG.

1. Auf photographischem Wege und insbesondere mittels der Houtermans'schen Wechsellichtmethode wurde die Absorption in angeregtem Xe untersucht. Bei Drucken von 0,06 bis 4,5 mm Hg wurden Stromstärken von 0,25 bis etwa 10 mA angewandt; die Dicke der absorbierenden Schicht betrug 22 cm.

Etwa 35 von den mit der Anordnung erreichbaren Linien zeigten meßbare Absorptionseffekte. Es ergab sich, daß die zu den Zuständen $1s_4$ und $1s_5$ gehörigen ersten Hauptserienglieder ein den entsprechenden Linien in anderen Edelgasen analoges Verhalten haben; ausgenommen sind die Uebergänge, deren oberes Niveau zur höheren Ionisationsgrenze verschoben ist. Diese Linien weisen im Gegensatz zu den zugehörigen in anderen Edelgasen keine Absorption auf. Das gleiche gilt für die zweiten Hauptserienglieder, sie zeigen überraschend kleine Effekte.

Die Abhängigkeit der Absorption von der Stromstärke läßt einen deutlichen Unterschied zwischen $s_4$- und $s_5$-Linien erkennen.

Die Druckabhängigkeit der Absorption ergibt, daß sich offenbar das Maximum mit schwererem Edelgas nach geringeren Drucken verschiebt; in Xe konnte bis herab zu 0,06 mm Hg das Maximum nicht erreicht werden.

Die vier beobachtbaren Glieder der Serie $2p_8 - md_4'$ zeigen Absorption; der Zustand $p_8$ reichert sich an, ebenso der Zustand $3d_4'$; bei den Linien $3d_4'$ – 4,5 T tritt Absorption auf. In anderen Edelgasen wurde eine ähnliche Erscheinung noch nicht gefunden. Durch Stöße zweiter Art mit benachbarten angereicherten Zuständen und durch Absorption wurde versucht, dieses Verhalten zu deuten.

Die Absorption nimmt bei der Serie $2p_8 - 3d_4'$ mit höheren Gliedern zu; dieses Ergebnis widerspricht allen bisherigen Erfahrungen.

2. Die Resonanzstrahlung in angeregtem Xe konnte ebenfalls untersucht werden. Zur Messung wurde die Houtermans'sche Wechsellichtmethode angewandt, die einen u. U. ins Gewicht fallenden Mangel der photographischen Methode zu beseitigen ermöglicht. Die im Vergleich zur Absorptionsanordnung durch technische Schwierigkeiten bedingte wesentlich geringere Empfindlichkeit gestattete nicht, gerade die unvermuteten Resultate der Absorptionsmessung zu ergänzen. Es konnten nur die ersten Hauptserienglieder untersucht werden, wobei

sich ergab, daß nur die Liniengruppen, die starke Absorption zeigen, auch in Resonanz erscheinen. Eine zahlenmäßige Beziehung zwischen Absorption und Resonanzeffekt herzustellen, gelang nicht. Auch der Vergleich der Ergebnisse in Xe mit denen des A ließ keine Gesetzmäßigkeit erkennen.

Die Abhängigkeit des Resonanzeffektes von der Stromstärke lieferte zwar zwei verschiedene Kurvenformen, doch entsprechen diese wider Erwarten nicht den Zuständen $1s_4$ und $1s_5$.

Um alle Erscheinungen, die bei Untersuchung von Absorption und Resonanzstrahlung in angeregten Edelgasen auftreten, auf eine gemeinsame Basis zu bringen, wird es notwendig sein, umfassendes und eindeutiges Beobachtungsmaterial zu beschaffen und alle jene Tatsachen zu berücksichtigen, welche die quantitative Auswertung erschweren oder fälschen können, z. B. Schichtdicke, nicht monochromatische Einstrahlung, Linienbreite und Aehnliche.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Johann Wolfgang Goethe-Universität zu Frankfurt am Main angefertigt und die experimentellen Untersuchungen im Sommer 1937 beendet.

Für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für sein förderndes Interesse bin ich Herrn Professor Dr. K. W. Meißner zu größtem Dank verpflichtet.

Herrn Dr. K. Luft danke ich für manchen guten Rat während des experimentellen Teiles der Arbeit und Herrn Dr. W. Kofink für seine Hilfe in theoretischer Hinsicht.

Zum Schluß möchte ich nicht versäumen, der I. G. Farbenindustrie in Griesheim für die bereitwillige Ueberlassung reichlicher Mengen Edelgases von vorzüglicher Qualität meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

## Literaturverzeichnis.


1.) F. Paschen, Ann. d. Phys. 45, S. 625, 1914.

2.) K. W. Meißner, Ann. d. Phys. 76, Seite 124, 1925.

3.) K. W. Meißner, Phys. ZS. 26, Seite 687, 1925.

4.) W. de Groot, Naturwissensch. 14, Seite 104, 1926. Physica, 6, Seite 53, 1926.

5.) K. W. Meißner, ZS. f. Phys. 43, Seite 449, 1927.

6.) Mc. Lennan u. Ruedy, Trans. Roy. Soz. Can. (3), 22, Seite 15, 1928,

7.) F. G. Houtermans, ZS. f. Phys. 83, Seite 19, 1933.

8.) K. Krebs, ZS. f. Phys. 101, Seite 604, 1936.

9.) Meggers, de Bruin, Humphreys, B. S. Jour. Research, 3, Nr. 115, Seite 731, 1929.

10.) Humphreys, Meggers, B. S. Jour. Research, 10, Nr. 115, Seite 139, 1933.

11.) F. Paschen, Ann. d. Phys. 60, Seite 405, 1919.

12.) F. Paschen, Ann. d. Phys. 63, Seite 201, 1920.

13.) H. Beutler, ZS. f. Phys. 93, Seite 177, 1935.

14.) K. W. Meißner und W. Graffunder, Ann. d. Phys. 84, S, 1023, 1927,

15.) L. Eckstein, Ann. d. Phys. 87, Seite 1003, 1928.

16.) Humphreys, B. S. Jour, Reserarch, 7, Nr. 351, Seite 453, 1931.

17.) Vgl. A. Goetz, Physik und Technik des Hochvakuums, 2. Aufl., Verl. Vieweg, Braunschweig, 1926.
S. Dushman, Die Grundlagen der Hochvakuumtechnik, Verl. J. Springer, Berlin 1926.

18.) R. C. Johnson, Phil. Trans. A 226, Seite 157, 1927.

19.) H. Kopferman u. .R Ladenburg, ZS. f. Phys. 48, Seite 51, 1928,

20.) Da es unmöglich ist, alle hier und im folgenden in Frage kommenden Arbeiten zu erwähnen, wird auf das Handbuch der Physik (Geiger-Scheel) 2. Auflage, Band 23, 1. Teil verwiesen, wo auch die einschlägige Literatur zitiert ist.

21.) R. A. J. Bosschart, Frankfurter Diss. 1929.

## Lebenslauf.

Am 30. Mai 1912 wurde ich als Sohn des Kaufmanns Nikolaus Geiss und dessen Ehefrau Margaretha geb. Buss in Crailsheim (Wttbg.) geboren. Ostern 1920 trat ich in die Grundschule zu Neu-Isenburg (Hessen) ein, nachdem ich die Kriegsjahre in Frankfurt am Main verbracht hatte. Bis zur Mittleren Reife besuchte ich die Goethe-Realschule zu Neu-Isenburg und Ostern 1931 legte ich die Reifeprüfung an der Sachsenhäuser Oberrealschule zu Frankfurt am Main ab. Anschließend widmete ich mich dem Studium der Experimentalphysik an der Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main und beendete meine Doktorarbeit im Sommer 1937.

Frankfurt am Main, den 26. Januar 1938.

Walter Geiß.